

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-219082

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)9月26日

C 23 C 16/50

8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 吹出型表面処理装置

⑯ 特 願 平2-338568

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)11月30日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-312812

㉒ 発 明 者 岡 崎 幸 子 東京都杉並区高井戸東2-20-11

㉓ 発 明 者 小 駒 益 弘 埼玉県和光市下新倉843-15

㉔ 発 明 者 平 川 雅 弘 兵庫県尼崎市西長洲本通2丁目6番地 住友精密工業株式会社内

㉕ 発 明 者 堀 池 靖 浩 広島県広島市東区光が丘10番7-607 シヤトープラン

㉖ 出 願 人 住友精密工業株式会社 兵庫県尼崎市西長洲本通2丁目6番地

㉗ 出 願 人 岡 崎 幸 子 東京都杉並区高井戸東2-20-11

㉘ 出 願 人 小 駒 益 弘 埼玉県和光市下新倉843-15

㉙ 代 理 人 弁理士 押田 良久

## 明 細 書

## 産業上の利用分野

## 1. 発明の名称

吹出型表面処理装置

## 2. 特許請求の範囲

1

電極表面に誘電体を被着あるいは対向させた高压電極と接地電極間に形成される筒状放電空間を単数または複数配置された筒状放電部を有し、

成膜種に応じたモノマー気体あるいは処理に応じたプラズマ用気体と不活性ガスからなる反応ガスが、筒状放電部上流側のガス導入部から流入し、前記筒状放電空間を通過して放電部の下流側に設けた吹出口より、対向する被処理材表面に噴出する構成からなり、

反応ガスが前記電極間に高電圧を印加して大気圧近傍でグロー放電あるいは無声放電する筒状放電空間を通過しプラズマ励起して、被処理材表面に成膜あるいは表面改質することを特徴とする吹出型表面処理装置。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は、大気圧下で有機及び無機化合物気体のプラズマ化により薄膜を形成できる表面処理装置に係り、誘電体を被覆した高压電極と接地電極とを対向させ放電空間を形成した放電部に反応ガスが圧送され、プラズマ励起して放電部外に噴射して反応ガス種に応じた薄膜を形成あるいは表面改質できる、インラインプロセス、フィールド用表面処理を可能にした吹出型表面処理装置に関する。

## 従来の技術

今日、ドライブレーティングとして、真空蒸着、イオンブレーティング、スパッタリング、CVD(化学気相成長)等の手段があり、種々材料表面に用途や目的に応じた組成の薄膜が形成あるいは表面処理されている。

また、気体プラズマを利用して薄膜成長を行う技術として、プラズマCVDがあり、印加電界の周波数帯域によって反応が、容量結合型、誘導結合

型、ECR型などの各放電プラズマによる成膜方法が多用されている。

これは有機及び無機化合物気体のプラズマ化による薄膜形成方法である。例えば、真空容器内で炭化水素ガスをプラズマ励起して、シリコン基板あるいはガラス基板表面にアモルファス炭素膜を析出形成する方法や、エチレンなどの不飽和炭化水素のプラズマ重合膜を形成する方法である。

#### 発明が解決しようとする課題

上述の各種薄膜形成方法及び放電プラズマによる成膜方法や表面処理は、いずれも所要真空雰囲気下での反応であり、各方法に応じた真空装置や反応室設備が不可欠である。

大型装置部品は所要の真空反応室に入れることができず、あるいは複雑な形状をした装置部品などは成膜が困難であるなどの問題があった。

また、真空雰囲気下での低圧放電プラズマにて、シート材の如き面積の広い素材に所要の成膜を行うのは一般に困難であり、さらに連続してシート材に成膜することができなかった。

すなわち、この発明は、  
電極表面に誘電体を被着あるいは対向させた高压電極と接地電極間に形成される放電空間を単数または複数配置された放電部を有し、  
成膜種に応じたモノマー気体あるいは処理に応じたプラズマ用気体と不活性ガスからなる反応ガスが、放電部上流側のガス導入部から流入し、前記放電空間を通過して放電部の下流側に設けた吹出口より、対向する被処理材表面に噴出する構成からなり、  
反応ガスが前記電極間に高電圧を印加して大気圧近傍でグロー放電する放電空間を通過しプラズマ励起して、被処理材表面に成膜あるいは表面改質することを特徴とする吹出型表面処理装置である。

#### 作 用

この発明による表面処理装置は、第3図に示す如く、  
例えば、1000Hz以上の商用周波数からRF、さらにGHzレベルのマイクロ波までの高電圧電源、

従って、大気圧下で、例えば、鋼板、ペーパ、ガラス、プラスチック等シート材の表面処理、成膜を行うための所謂インラインプロセス用、フィールド用表面処理装置が要望されていた。

この発明は、かかる現状に鑑み、気体プラズマを利用して大気圧下でシート材等の広範囲の平面に薄膜形成、表面改質などの表面処理、複雑形状の表面処理が容易に実施でき、また、小型で構成の簡単なインラインプロセス用表面処理装置の提供を目的としている。

#### 課題を解決するための手段

この発明は、上記の目的を実現するために、気体プラズマを利用して大気圧下で薄膜形成、表面改質できる方法について種々検討した結果、誘電体を被覆した高压電極と接地電極とを対向させ放電空間を形成した放電部に反応ガスを圧送し、プラズマ励起して放電部外に噴射して反応ガス種に応じた薄膜を形成、あるいは基板の表面改質ができることを知見し、この発明を完成したものである。

所要ガス源から必要に応じて流量制御して混合し、あるいは個別に搬送供給できる反応ガス供給装置、

反応ガスの導入部と被成膜材に対向させた気体プラズマガス噴出部を有し、必要に応じて設ける排ガス回収部を付設した放電部、  
必要に応じて設ける排ガスの回収再生装置から構成される。

この発明において、放電部は、電極表面に誘電体を被着あるいは対向させた高压電極と接地電極間に形成される放電空間を単数または複数配置された構成であれば、公知のいずれの構成からなる放電装置にも適用できる。

例えば、実施例に示す如く、電極形状は平行対向、円周対向等、等間隔対向であればよく、誘電体材料にはセラミックス、ホーロー、ガラス、雲母等が利用でき、放電空間ギャップは0.5mm~15mmが望ましく、ガス量増大には、対向電極の積層により対処してもよい。

電極に誘電体を被着するには、個別組立、容射、同時焼成などの手段が採用できる。また、放電による誘電体及び電極の磨耗、イオン、分子の流出を防止するための耐摩耗性膜も、成膜種に応じて選定したモノマー気体と不活性ガスからなる反応ガスを導入し、例えば、1500V～10kVの交流電圧を印加し、放電させることにより、大気圧近傍で容易に誘電体及び電極に成膜できる。

また、この発明において、大気圧近傍とは、大気圧下、弱減圧下、あるいは加圧下の雰囲気であり、グロー放電可能な雰囲気をいい、例えば、400Torr前後の弱減圧下でも成膜でき、また数気圧下でも成膜できる。

この発明において、不活性ガスには、He、Ne、Ar等の単体または混合物を適宜用いることができるが、大気圧近傍で安定したグロー放電を維持するためには、Heを主とした希ガスを希釈気体として用いるのが好ましい。

また、不活性ガスに混合して導入するモノマー気体は、被成膜素材の要求される成膜種に応じて

とができる。他に、ポリエチレンスルフォンのプラスチック表面に酸素のプラズマ処理を行うと表面に濡れ性を付与できる。

モノマー気体あるいはプラズマ用気体と不活性ガスとの混合比は、大気圧近傍で安定したグロー放電を維持できる範囲で任意であるが、不活性ガス濃度を約65%以上、特に約90%以上とすることが好ましい。また、導入する反応ガスは、複数種の気体を用いることもできる。

さらに、ガス種に応じて搬送ラインを混合用単管、あるいはガス同志が常温で反応する場合には個別用の複数管とする必要がある。

一般的には、大気圧下のグロー放電は容易に生じないが、この発明では、放電部において、例えば高圧電極を被包する如くガラス誘電体を被着しており、かつ前記不活性ガスを導入しているため、大気圧下及びその近傍雰囲気での安定なグロー放電が可能となる。

反応ガスのプラズマ励起については、このグロー放電により、希釈ガスとしての不活性ガスを

選定されるが、例えば、 $\text{SiO}_2$ を成膜する場合、モノシラン $\text{SiH}_4$ 、ジシラン $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、四塩化珪素 $\text{SiCl}_4$ 、酸素 $\text{O}_2$ など、 $\text{SiN}_x$ の場合、モノシラン $\text{SiH}_4$ 、ジシラン $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、四塩化珪素 $\text{SiCl}_4$ 、窒素 $\text{N}_2$ 、水素 $\text{H}_2$ 、アンモニア $\text{NH}_3$ などを用いることができる。

他に、有機化合物の成膜として、ポリエチレン成膜の場合は、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 等のエチレン系炭化水素、PTFE成膜の場合は、 $\text{C}_2\text{F}_4$ 、 $\text{C}_3\text{F}_6$ 等のフッ素化エチレン系化合物あるいは $\text{CF}_3+\text{H}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_6+\text{H}_2$ などのメタン系と水素との混合物などを用いることができる。なかでも $\text{C}_2\text{F}_4$ を使用した成膜は低圧法に比べて極めて高速の成膜が可能となった。

さらに、不活性ガスにプラズマ用気体を混合して導入することにより、基板の表面改質を行うことができる。例えば、グラファイト、ポリイミドからなる基板に、フロリンを含むガス(例えば $\text{CF}_4+\text{He}$ )を用いてプラズマ処理を行うと、PTFEと同様に撥水性を有する表面に表面改質を行うこ

励起し、高エネルギー励起状態のプラズマを形成する。さらに、反応ガスがプラズマ中で解離イオン化されて化学反応を起こし、固体表面で生成物を析出する。

このプラズマの形成は、高電圧の印加により行うが、印加する交流電圧は、誘電体上に交番電圧を誘起させるためであり、数十HzからGHzレベルの高周波電圧を用いることができ、セラミックス保護膜種類、被処理表面の性状や表面処理の時間に応じて適宜選定でき、また、放電空間、モノマー気体あるいはプラズマ用気体と不活性ガスによって、適宜選定されるが、1～10kV、商用周波数～30GHz、10W～数kWの範囲が好ましい。

また、この発明による表面処理において、反応ガスを替えて複数回成膜を行うことにより、多層膜を形成することができる。さらに、成膜の密着度を高めるため、被成膜表面を加熱することでもでき、加熱温度は200～800℃が好ましい。

図面に基づく発明の開示

第1図a,bはこの発明による表面処理装置の一実施例を示す斜視説明図、第2図a,bは他の実施例を示す縦断説明図、第4図は他の実施例を示す斜視説明図であり、ここでは第1図a,b及び第4図はトーチ型成膜装置、第2図a,bは直線吹き出し型成膜装置にそれぞれ構成した例を説明する。

#### 構成1

トーチ型成膜装置(1)は、円筒状の放電部(2)にガス導入管(7)を同軸配置してあり、放電部(2)は、高圧電極(3)を中心に接地電極(4)を円筒状に対向配置して電極間に放電空間(6)を設け、各電極には誘電体(5)を被覆してある。

ガス導入管(7)は、常温で相互に反応するAガスとBガスを個別に供給できるよう二重管構造の一端を放電部(2)に接続し、他端にガス供給管(8)(9)を接続してあり、放電空間(6)で混合され所要の反応ガスとなる。

この大気圧に保たれている放電空間(6)内に、不活性ガスとモノマー気体類を圧送し混合して反応ガスとなしたのち、高圧電極(3)と接地電極(4)間に

に所要の電圧を印加することにより、グロー放電し反応ガスのプラズマ励起が発生して、高圧電極(12)と接地電極(13)に対向させて配置したシート材(20)表面に反応ガス種類に応じた薄膜を成膜することができる。

また、放電空間(14)より噴出した反応後の排ガスは、放電部(11)開放下端に設けたスカート(19)で反転し放電部(11)内壁とBガス用ダクト(17)間を上昇し、放電部(11)上部端の排気管(18)より導出されて、回収、不活性ガスが再生される。

#### 構成3

第4図に示す吹き出し型成膜装置(30)は、第1図a,bの例と同様構成のトーチ型成膜装置(31)をシート材(20)の幅に応じて所要数を直線的に配列して、AガスとBガスを個別に供給できる二重管構成のガス供給管(32)に接続してあり、さらにこれら複数のトーチ型成膜装置(31)とガス供給管(32)を覆いシート材(20)表面にスカート(33)が接触するように配置した箱型の排ガスダクト(34)が付設され、各トーチ型成膜装置(31)からシート材(20)表面に噴

所要の電圧を印加することにより、グロー放電し反応ガスのプラズマ励起が発生して、気体プラズマとなって放電部(2)先端より噴出する。

この放電部(2)の噴出先端に被成膜材を対向させることにより、該表面に反応ガス種類に応じた薄膜を成膜することができる。

#### 構成2

直線吹き出し型成膜装置(10)は、箱状の放電部(11)の閉塞上部一端に二重管構造のガス供給管(15)を、上部他端に排気管(18)を接続し、開放下端側に、細板状の電極平面にガラス等の誘電体を積層した一対の高圧電極(12)及び接地電極(13)を、図示しない絶縁材セパレータを介して複数対向配置して放電空間(14)を形成している。

放電部(11)内は、ガス供給管(15)からのAガスとBガスを個別に供給できるようAガス用ダクト(16)及びBガス用ダクト(17)の二重ダクト構成となり、放電空間(14)で混合され所要の反応ガスとなる。

この大気圧に保たれている放電空間(14)内に反応ガスが導入され、高圧電極(12)と接地電極(13)間

射されて反応した後の排ガスが回収される構成からなる。

この吹き出し型成膜装置(30)のシート材(20)に対する成膜あるいは表面改質作用は上述のトーチ型成膜装置(1)及び直線吹き出し型成膜装置(10)と同様である。

#### 実施例

##### 実施例1

高圧電極、設置電極に石英誘電体を被着した第2図a,bの成膜装置において、次の条件により、シリコンウエーハ表面に $\text{SiN}_x$ 膜を形成した。

##### ①反応ガス

成分	$\text{He}-\text{SiCl}_4-\text{N}_2-\text{H}_2$	
流量	He	5000 $\text{cm}^3/\text{min}$
	$\text{SiCl}_4$	0.48 $\text{cm}^3/\text{min}$
	$\text{N}_2$	20 $\text{cm}^3/\text{min}$
	$\text{H}_2$	20 $\text{cm}^3/\text{min}$

##### ②放電

大気圧、常温	
13.75MHz(RF)	200W、

## ③誘電体

石英板

この発明による成膜装置により、成膜速度  
5 $\mu$ m/hrのSiN<sub>x</sub>膜を得た。被着強度も良好であり、  
膜厚も均一であった。

## 実施例2

高压電極、設置電極にホーロー誘電体を被着した  
第4図の成膜装置において、次の条件により、合  
成樹脂表面にPTFE膜を形成した。

## ①反応ガス

成分	He-TFE(テトラフルオロエチレン)
流量	He 4500cm <sup>3</sup> /min
	TFE 4cm <sup>3</sup> /min

## ②放電

大気圧、常温  
200kHz 100W、

## ③誘電体

カプトン(ポリイミドフィルム)

ト表面に、あるいは複雑形状への薄膜形成および  
表面改質等の表面処理が可能で、大気圧下で薄膜  
形成できるため、生産プロセスのインラインへ組  
み込むことができ、また、実施場所を選ばない利  
点がある。

## 4.図面の簡単な説明

第1図a,bはこの発明による表面処理装置の一実  
施例を示す斜視説明図、第2図a,bは他の実施例を  
示す縦断説明面図、第4図は他の実施例を示す斜  
視説明図である。

第3図はこの発明による表面処理装置の付帯設  
備を示すブロック図である。

第5図はこの発明による表面処理装置の適用例  
を示す縦断説明面図である。

1,31…トーチ型成膜装置、2,11…放電部、  
3,12…高压電極、4,13…接地電極、5…誘電体、  
6,14…放電空間、7…ガス導入管、  
8,9,15,32…ガス供給管、  
10…直線吹き出し型成膜装置、

この発明による成膜装置により、成膜速度  
10 $\mu$ m/hrのPTFE膜を得た。被着強度も良好であ  
り、膜厚も均一であった。

## 実施例3

高压電極、設置電極にホーロー誘電体を被着し  
て作成した外径7mmからなる第1図a,bと同様構成  
からなるトーチ型成膜装置を用い、第5図に示す  
如く、トーチ型成膜装置(40)外周部に摺動スパー  
サー(41)を介して、原子力用熱交換器または半導  
体製造装置用ガスキャリアに用いる内径9mmの細  
管(42)内を移動可能にし、実施例1と同様の反応ガ  
ス、放電条件により、細管(42)を移動させながら  
細管内表面にSiN<sub>x</sub>膜を形成した。

この発明による成膜装置により、成膜速度  
5 $\mu$ m/hrのSiN<sub>x</sub>膜を得た。被着強度も良好であり、  
膜厚も均一であった。

## 発明の効果

この発明による表面処理装置は、被処理材が電  
極上に設置される必要がないため、構成が簡単で  
鋼板、ペーパー、ガラス、プラスチック等のシー

16…Aガス用ダクト、17…Bガス用ダクト、  
19,33…スカート、20…シート材、  
30…成膜装置、34…排ガスダクト、  
41…摺動スパーサー、42…細管。

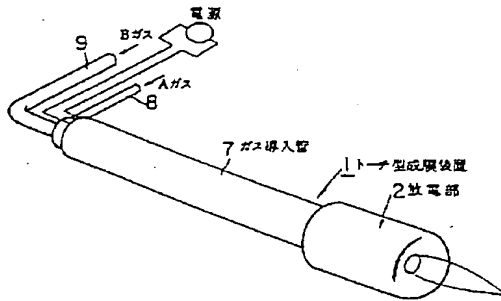
出願人 住友精密工業株式会社

出願人 岡 崎 幸 子

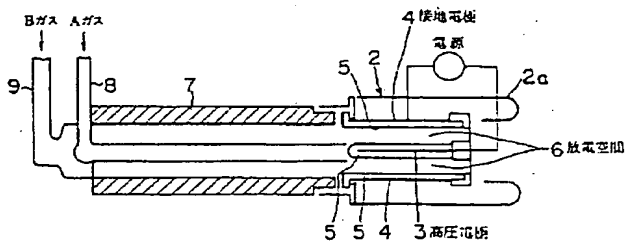
出願人 小 駒 益 弘

代理人 弁理士 押 田 良 久

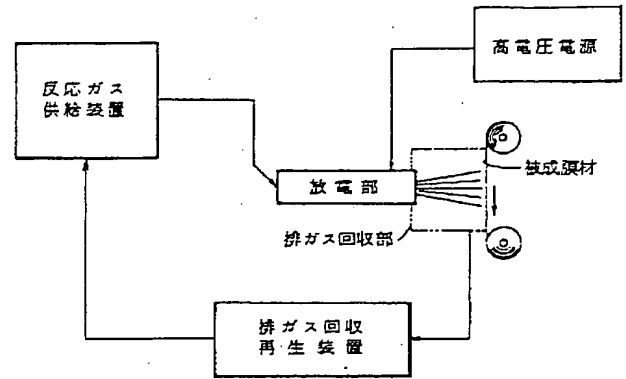
第1図a



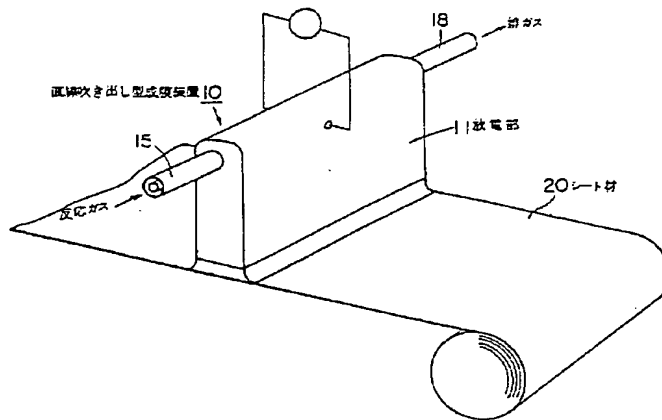
第1図b



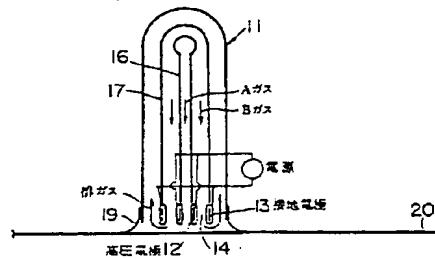
第3図



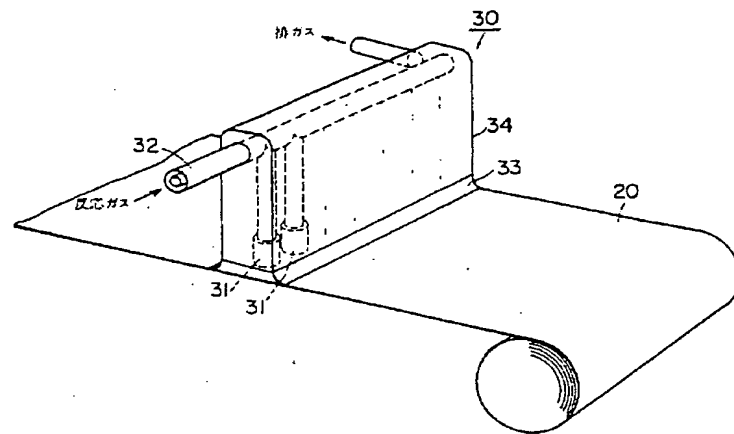
第2図a



第2図b



第4図



第5図

